

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-323268  
(P2001-323268A)

(43)公開日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 K 21/12  
C 0 7 F 9/6574  
C 0 8 K 5/5313  
C 0 8 L 101/00

識別記号

F I  
C 0 9 K 21/12  
C 0 7 F 9/6574  
C 0 8 K 5/5313  
C 0 8 L 101/00

テマコード\*(参考)  
4 H 0 2 8  
A 4 H 0 5 0  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-143816(P2000-143816)

(22)出願日 平成12年5月16日(2000.5.16)

(71)出願人 391052574  
三光株式会社  
福岡県久留米市通町8番地の16  
(71)出願人 597128635  
有限会社齊藤化成品研究所  
大阪府茨木市山手台5丁目17番21号  
(72)発明者 住友 浩  
大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 三光  
株式会社工場製品事業本部研究所内  
(74)代理人 100065385  
弁理士 山下 積平

最終頁に続く

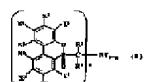
(54)【発明の名称】 有機リン系難燃剤、その製造方法及びそれらを含有する樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 有機リン化合物を樹脂に添加しても、その有機高分子物質の本来持つ特性を損なうこと無く難燃性を持たせ、かつ燃焼時に有毒ガスが殆ど発生しない有機リン系難燃剤を提供することにある。

【解決手段】 一般式(1)で示される有機リン化合物からなる有機リン系難燃剤。

【化1】

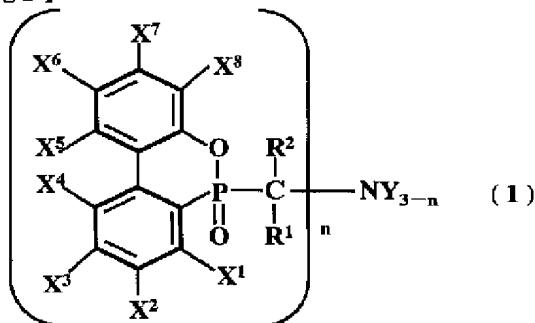


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子又は低級アルキル基、Yは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。nは1~3を示し、X<sup>1</sup>~X<sup>n</sup>は同一又は相異なり、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で示される有機リン化合物からなることを特徴とする有機リン系難燃剤。

## 【化1】



10

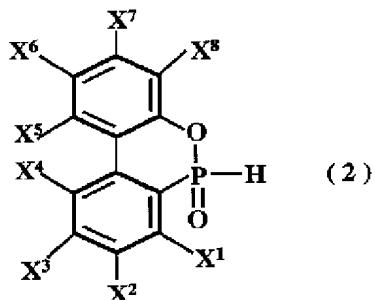
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子又は低級アルキル基、Yは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。nは1～3の数字を示し、X<sup>1</sup>～X<sup>8</sup>は同一又は相異なり、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す)

【請求項2】 一般式(1)に示される有機リン化合物を樹脂100重量部に対し5～35重量部、配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 一般式(1)で示される有機リン化合物を含有する合成樹脂がエポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂又はそれらのアロイ樹脂である請求項2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 一般式(2)で示される有機リン化合物と、アルデヒド類又はケトン類とアンモニア、あるいは有機第一アミン類又は有機第二アミン類の付加縮合物とを反応させることを特徴とする一般式(1)で示される有機リン系難燃剤の製造方法。

## 【化2】



(2)

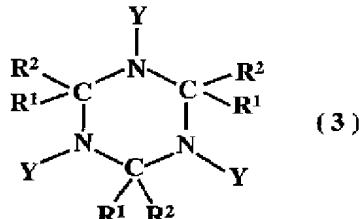
(式中、X<sup>1</sup>～X<sup>8</sup>は同一又は相異なり、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してい

50

てもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す)

【請求項5】 一般式(2)で示される有機リン化合物と反応させる物質が、一般式(3)で示される物質である請求項4に記載の有機リン系難燃剤の製造方法。

## 【化3】



(3)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子又は低級アルキル基、Yは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す)

【請求項6】 一般式(2)で示される有機リン化合物が、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドである請求項4に記載の有機リン系難燃剤の製造方法。

【請求項7】 一般式(2)で示される有機リン化合物と反応させる物質が、ヘキサメチレンテトラミンであることを特徴とする有機リン系難燃剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な有機リン系難燃剤及びその製造方法、該化合物を有効成分とする難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、樹脂化合物の難燃化に際しては、有機ハロゲン化化合物（例えば、テトラブロモビスフェノール-A、ヘキサブロモシクロドデカン等と三酸化アンチモンとの併用）が使用されているが、該高分子化合物の成型加工時、加熱・溶融及び焼却の過程において、ハロゲン化水素の発生やダイオキシン類生成等の危険性がある。このため現在、ハロゲン系難燃剤を使用せずに難燃化を行うことが求められつつあり、ハロゲン系難燃剤を使用しない方法としてトリフェニルホスフェート等の有機リン酸エステルが挙げられるが、これら比較的低分子量の有機リン酸エステルは、揮発性、昇華性及び耐熱性の点で不十分である。

【0003】このような問題を解決するために、特開平8-134262号公報において、無機化合物又は多孔性高分子に有機リン化合物を吸着させることによって樹脂成形加工時の安定性を改良する技術が開示されている。しかし、添加型難燃剤の添加必要量は比較的多量のため、これらフィラー成分の添加により生成する樹脂の物理的特性の低下は免れないし、またポリエステル系樹脂に用いた場合には、溶融混合時の熱的条件によりエス

テル交換して、樹脂の分子量を低下させることにより問題点を生じる。

【0004】ハロゲン系難燃剤を使用しない難燃処理の他の方法としては、赤リンの使用が挙げられ、例えば特開平5-230305号公報において難燃性添加剤を併用することで高い難燃効果が得られる技術が開示されているが、しかし赤リンの使用は燃焼時のホスフィンガス発生の懼れが生じる。

【0005】従来の難燃化技術ではハロゲン系難燃剤の含有により、成型加工時、加熱・溶融及び焼却の過程で有毒ガス発生の危険性や、有機リン酸エステル系難燃剤の含有による樹脂の分子量や耐熱性の低下等が及ぼす物性面での問題点が存在していた。更に、有機リン酸エステル系難燃剤は可塑化効果が強いため、加えると合成樹脂に与える物理的性質の劣化という問題がある。

【0006】これを緩和するためには必然的に有機リン酸エステルの分子量の増加を招き、これはリン含量の低下を伴い、難燃性効果の減少を伴うと云う問題点がある。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機リン化合物を樹脂に添加しても、その有機高分子物質の本来持つ特性を損なうこと無く難燃性を持たせ、かつ燃焼時に有毒ガスが殆ど発生しない有機リン系難燃剤を提供することにある。

【0008】本発明の別の目的は、有機リン化合物を配合してなる難燃性樹脂組成物を提供することにある。

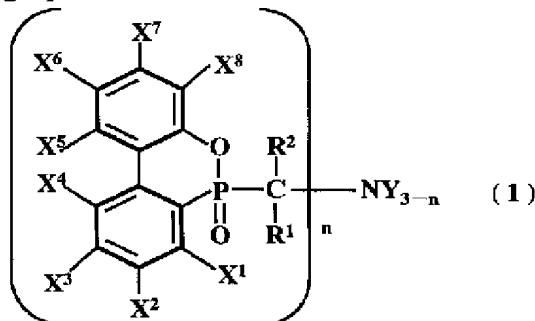
【0009】本発明の更に別の目的は、上記有機リン系難燃剤の製造方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、一般式(1)で示される有機リン化合物からなることを特徴とする有機リン系難燃剤が提供される。

#### 【0011】

#### 【化4】



【0012】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子又は低級アルキル基、Yは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又はアラルキル基を示す。nは1～3の数字を示し、X<sup>1</sup>～X<sup>8</sup>は同一又は相異なり、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基を示す。

10

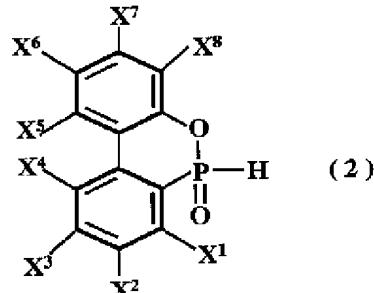
キル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。

【0013】また、本発明に従って、一般式(1)で示される有機リン化合物を樹脂100重量部に対し5～35重量部、配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物が提供される。

【0014】更に、本発明に従って、一般式(2)で示される有機リン化合物と、アルデヒド類又はケトン類とアンモニア、あるいは有機第一アミン類又は有機第二アミン類の付加総合物とを反応させることを特徴とする一般式(1)で示される有機リン系難燃剤の製造方法が提供される。

#### 【0015】

#### 【化5】



20

【0016】式中、X<sup>1</sup>～X<sup>8</sup>は同一又は相異なり、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。

30

【0017】本発明におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びターシャリブチル等が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基及び3-メチルシクロヘキシル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基及びフェネチル基等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基及びナフチル基等が挙げられる。

40

【0018】また、置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル、s-ブチル及びt-ブチル等のアリール基が挙げられる。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0020】本発明における有機リン系難燃剤は一般式(1)で示されるが、具体的な化合物としては、

(1) n=1の場合においては、1-1. R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が水素原子であり、Yは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の場合はそれぞれ置換基を有していてもよく、

(a) X<sup>1</sup>～X<sup>8</sup>が水素原子であるもの。

(b) X<sup>2</sup>=X<sup>6</sup>=X<sup>8</sup>=メチル基、その他のXが水素原子であるもの。

50

(c)  $X^6 = X^8 =$ メチル基、その他のXが水素原子であるもの。

(d)  $X^6 =$ メチル基、その他のXが水素原子であるもの。

(e)  $X^8 =$ シクロヘキシリル基、その他のXが水素原子であるもの。

(f)  $X^8 =$ ターシャリブチル基、その他のXが水素原子であるもの。

(g)  $X^8 = \alpha, \alpha$ -ジメチルベンゼン基、その他のXが水素原子であるもの。

(h)  $X^8 =$ シクロヘキシリル基、その他のXが水素原子であるもの。

(i)  $X^8 =$ フェニル基、その他のXが水素原子であるもの。

等がある。

【0021】1-2.  $R^1$ が水素原子であり、 $R^2$ がメチル基であり、Yが水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の場合はそれぞれ置換基を有していてもよく、 $X^1 \sim X^8$ が上記の様な基を持つもの。

【0022】1-3.  $R^1$ 及び $R^2$ がメチル基で、Yが水素原子であって、 $X^1 \sim X^8$ が上記の様な基を持つもの。

【0023】(2)  $n = 2$ の場合においては、上記1. 1~1. 3迄の場合を互いに独立した化合物が挙げられる。

【0024】(3)  $n = 3$ の場合においても、上記1. 1~1. 3迄の場合を互いに独立した化合物が挙げられる。

【0025】しかし、安価で効果の高い有機リン系難燃剤としては、窒素に結合される有機リンの構造は同じものが好ましい。

【0026】本発明において、使用される一般式(2)で示される有機リン化合物は、具体例としては、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、2, 6, 8-トリメチル-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド及び8-t-ブチル-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等が挙げられるが、特に好ましいものは一般に入手のし易さから9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドである。

【0027】次に、本発明に関する化合物の製造方法について詳しく説明する。

### 【0028】1. 原料

本発明の有機リン系難燃剤は、一般式(2)に示される化合物と、アルデヒド類又はケトン類とアンモニア、あるいは有機第一アミン類又は有機第二アミン類の付加縮合物とを反応させることによって得られる。

10 【0029】使用されるアルデヒド類としてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びベンズアルデヒド等が挙げられ、ケトン類としてはアセトン、ベンゾフエノン及びアセトフエノン等が挙げられる。

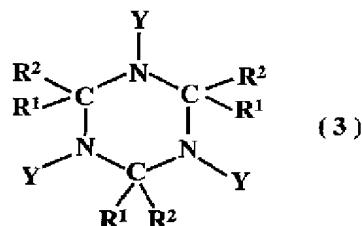
【0030】それらと付加縮合させる第一アミン類としては、モノメチルアミン、ターシャリーブチルアミン、シクロヘキシリルアミン、フェニルアミン、ベンジルアミン、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルアミン及びアリルアミン等が具体例として挙げられる。

10 【0031】第二アミンとしては、ジメチルアミン、モルホリン、ジエチルアミン、ジフェニルアミン、メチルアニリン及びピペリジン等が挙げられる。

【0032】一般式(3)で示される物質の具体例としては、1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン及びアセトアルデヒドアンモニアトリマ一等が挙げられる。

【0033】

【化6】



20

【0034】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子又は低級アルキル基、Yは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示しそれぞれ置換基を有していてもよい。

30 【0035】本発明において、一般式(2)で示されるリン化合物と反応させるその他の例として、ヘキサメチレンテトラミンがある。

【0036】2. 製造条件

#### 2-1. 付加縮合物の製造方法

本発明に使用するアルデヒド類又はケトン類と、アンモニア、あるいは有機第一アミン類又は有機第二アミン類との付加縮合物を製造する方法としては、アルデヒド類又はケトン類とアミン類とを仕込み、昇温・加熱して反応を行う。反応温度は40~200°Cが好ましく、特に40

80~140°Cが好ましく、窒素気流中常圧下又は加圧下で行われる。一方或いはその両方の沸点が低く、反応性の関係上反応温度を高く設定しなければならない場合に、加圧状態下で反応を行うことが好ましい。

50 【0037】更に、反応速度が遅い場合は、触媒も使用する。触媒を使用する場合は、酸触媒を用いるのであるが、硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三フッ化硼素、活性白土及び強酸性イオン交換樹脂等が例示されるが、触媒除去の容易さから塩化アルミニウム、塩化亜鉛及び活性白土等が特に好ましい。その使用

量は、反応操作や後処理に支障の無い程度の量であるが、通常、原料量の0.1~100重量%であり、一般的に好ましい範囲は1~10重量%である。

【0038】また、反応時に必要なら溶媒を使用し、用いる場合は反応に不活性な溶媒が使用される。不活性溶媒としては、トルエン、キシレン、ジメチルスルホキシド及びジエチレングリコールジメチルエーテル等が例示されるが、この反応生成物を用いて一般式(1)で示される有機リン系難燃剤の合成時において、溶媒を使用する場合は、反応操作上同一の溶媒を使用することが好ましい。溶媒使用量は、反応操作や後処理に支障の無い程度の量であるが、通常、原料の0~10倍量であり、一般的に好ましい範囲は0~5倍量である。

【0039】反応時間は、各種反応条件により異なるが、反応開始後、1~10時間程度で完結する。反応進行具合は、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーで行い、得られる分析値の推移が見られなくなった時点で反応終了と判断する。反応終了後は、触媒を使用した場合はそれを除去する等の適当な後処理を行い、一般式(2)で示される有機リン化合物との反応に直ちに移行する。

#### 【0040】2-2. 本発明の難燃剤の製造方法

(i) 本発明の有機リン系難燃剤を製造する方法としては、一般式(1)で示される有機リン系難燃剤の生成時においては、発熱するので反応系内に上記2-1. で得られた付加縮合物、或いは一般式(3)に示される物質、又はヘキサメチレンテトラミンを分割添加又は滴下する。

【0041】この場合、溶媒を使用する方法としない方法があり、どちらでも行える。不活性溶媒を使用すると、反応温度の制御の点で好ましく、特に発熱が激しい場合に有効である。不活性溶媒としては、トルエン、キシレン、ジメチルスルホキシド及びジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。溶媒使用量は、反応操作や後処理に支障の無い程度の量であるが、通常、原料の0~10倍量、一般的に好ましい範囲は0~5倍量である。溶媒を使用した際は、取り出した生成物の取り扱いの容易さから、反応終了後に溶媒を完全に除去するのが好ましい。

#### 【0042】(i i) 反応条件

上記2-1. で得た付加縮合物、又は一般式(3)で示される化合物、或いはヘキサメチレンテトラミンを一般式(2)の溶融物に、窒素気流中で1~4時間程度をかけて滴下する。この時、反応温度は反応熱を利用して120~170°C程度までにして、滴下終了後1~5時間反応を続ける。反応温度は100~200°Cが好ましく、特に120~170°Cが好ましい。反応は窒素気流中常圧下で行われる。反応終点は液体クロマトグラフィー分析値の推移で判断し、反応終了後、溶融状態でフラスコから取り出し、室温で放置すると固化し、ガラス

状の生成物が得られ、液体クロマトグラフィーで純度を確認する。

#### 【0043】3. 使用樹脂

本発明の対象合成樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、又はそれらのアロイ樹脂が例示される。

10 【0044】ポリエステル樹脂の中では、特にポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂が好ましい。

【0045】本発明に係わる合成樹脂の難燃性を満足させる添加量は、合成樹脂の種類によって異なるが、樹脂100重量部に対し5~35重量部が好ましく、より好ましくは10~25重量部添加する。5重量部未満では添加の効果が小さく、35重量部を超えると添加比率の増加の割に効果の増加が小さくて経済的ではなく、また樹脂本来の特性を損なう怖れが生じる。なお、本発明の有機リン系難燃剤は単独使用に限定されず、他の難燃剤及び難燃性添加剤と併用することができる。

#### 【0046】4. 樹脂組成物の製造方法

得られた有機リン系難燃剤を熱可塑性樹脂に対して混合する際は、十分な分散と混合を可能にするならば特に限定されないが、タンブラー、リボンブレンダー、ヘンシェル型ミキサー等のブレンダーや、ロール、ニーダー等の加熱混練方法を用いることができるが、押出機(一軸スクリュウ、二軸スクリュウ及び多軸スクリュウ)が特に好ましい。また、これらの二種類以上を併せて使用してもよい。得られた有機リン系難燃剤をエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂に対して使用する際は、エポキシ樹脂と硬化剤、必要に応じて硬化促進剤、充填材等の配合材と本発明の有機リン系難燃剤とを必要に応じて、押出機、ニーダー及びロール等の加熱混練方法を用いて均一なるまで充分に混合してエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0047】

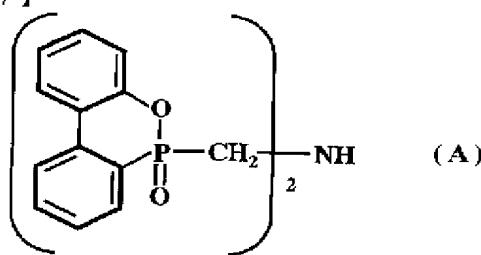
【実施例】以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。

40 【0048】(実施例1) 温度計、空冷管及び誘導式攪拌機を付与した1リットル容の反応フラスコに9.10ージヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド540 g r (2.5 m o l) を仕込み、釜温120°C前後で内容物が溶融後、窒素気流中でヘキサメチレンテトラミン58.3 g r (0.416 m o l) を二時間程かけて分割添加し、反応時の発熱を利用して釜温を160°C位まで上げた。添加後は170°Cに保溫、一時間熟成して反応を終了し、釜内容物を排出した。取り出した生成物はガラス状で収量587.8 g r、純度93.6%、軟化点92~95°Cを示す。得

られた生成物のIR、NMR及び元素分析の結果、構造式(A)の化合物であることが確認された。

## 【0049】

## 【化7】



## 【0050】

## 【表1】

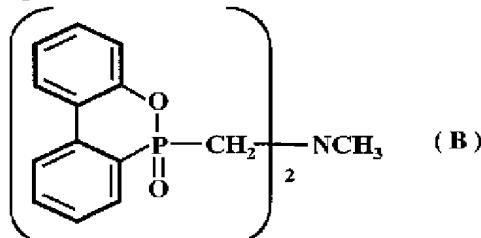
表1

	C (%)	H (%)	N (%)
理論値	65.96	4.44	2.96
実測値	65.0	4.4	2.8

【0051】(実施例2) 温度計、空冷管及び誘導式攪拌機を付与した1リットル容の反応フラスコに9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド777.6 g r (3.6 m o l) を仕込み、釜温120°C前後で内容物が溶融後、窒素気流中で1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-アントラジン155.0 g r (1.2 m o l) を二時間程かけて滴下し、反応時の発熱を利用して釜温を140°C位まで上げ、添加後は190°Cに保温、四時間熟成後反応を終了させて釜内容物を排出した。取り出した生成物はガラス状で収量874.2 g r、純度95.7%、軟化点62~65°C前後を示す。得られた生成物のIR、NMR及び元素分析の結果、構造式(B)の化合物であることが確認された。

## 【0052】

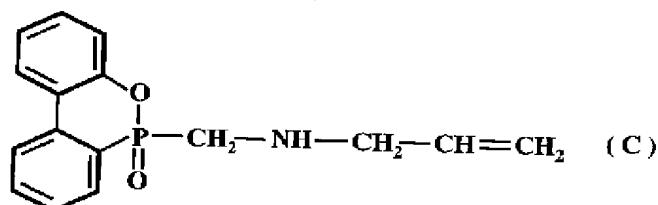
## 【化8】



30

40

\*



## 【0057】

## 【表3】

50

## \* 【0053】

## 【表2】

	C (%)	H (%)	N (%)
理論値	66.53	4.72	2.87
実測値	66.0	4.7	2.75

【0054】(実施例3) 温度計、玉入りコンデンサー及び攪拌機を付与した500ミリリットル容の反応フラスコに、アリルアミン142.8 g r (2.5 m o l) 10）、ホルマリン202.7 g r (2.5 m o l) 、ジメチルスルホキシド200 g r を仕込んで60°C位に保持し一時間程反応させた。次に、温度計、精留塔、ト字管、Top 温度計、リーピッヒ冷却管及び誘導式攪拌機を付与した2リットルの反応フラスコに、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド540 g r (2.5 m o l) を仕込み、釜温120°C前後で内容物が溶融後、先に反応させておいたホルムアルデヒドとアリルアミンの付加縮合物の水・ジメチルスルホキシド溶液を滴下した。反応進行及び溶媒の露出に伴い釜温は上昇し、180°Cで4時間熟成後、反応を終了させて、反応系内を減圧系にして溶媒を完全に除去後、釜内容物を排出して終了。

【0055】取り出した生成物はガラス状で収量70.5.8 g r、純度92.1%、軟化点50°C~53°Cを示し、IR、NMR及び元素分析の結果から構造式(C)の化合物であることが確認された。

## 【0056】

## 【化9】

11  
表3

	C (%)	H (%)	N (%)
理論値	67.37	5.61	4.91
実測値	67.0	5.59	4.85

【0058】(実施例4-1~4-3)アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(商品名:テクノボリマー170)に実施例1で得られた有機リン化合物を5重量%(実施例4-1)、15重量%(実施例4-2)、20重量%(実施例4-3)添加し、2軸混練押出機(ペルストルフZE40A)を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成型機(日本製鋼所N40BII)により試験片(127×13×3mm)を作製し、この試験片を使用してUL-94Vの試験方法に準じた燃焼試験を行った。結果を表4に示す。

【0059】(実施例5-1~5-3)実施例2で得られた有機リン化合物を10重量%(実施例5-1)、15重量%(実施例5-2)、25重量%(実施例5-3)添加したこと以外は、実施例4と同様にして試験片を作製し、同様の燃焼試験を行った。結果を表4に示す。

\*す。

【0060】(実施例6-1~6-3)実施例3で得られた有機リン化合物を10重量%(実施例6-1)、15重量%(実施例6-2)、25重量%(実施例6-3)添加したこと以外は、実施例4と同様にして試験片を作製し、同様の燃焼試験を行った。結果を表4に示す。

【0061】(比較例1)トリフェニルホスフェートを25重量%添加したこと以外は、実施例4と同様にして試験片を作製し、同様の燃焼試験を行った。結果を表4に示す。

【0062】(比較例2)難燃剤を添加していないこと以外は、実施例4と同様にして試験片を作製し、同様の燃焼試験を行った。結果を表4に示す。

【0063】(比較例3)赤リンを15重量%添加したこと以外は、実施例4と同様にして試験片を作製し、同様の燃焼試験を行った。結果を表4に示す。

【0064】

【表4】

表4

	樹脂組成物の混合割合(重量%)		燃焼試験結果 (UL94)	備考
	ABS樹脂	難燃剤		
実施例4-1	95	5	V2	
実施例4-2	85	15	V2	
実施例4-3	80	20	V2	
実施例5-1	90	10	V2	
実施例5-2	85	15	V2	
実施例5-3	75	25	V1	
実施例6-1	90	10	V2	
実施例6-2	85	15	V2	
実施例6-3	75	25	V1	
比較例1	75	25	HB	ブリードの発生
比較例2	100	0	HB	
比較例3	85	15	HB	

【0065】(実施例7-1~7-2)固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレートペレットに、実施例1で得られた有機リン化合物5重量%(実施例7-1)、10重量%(実施例7-2)を添加し、よく混合してから溶融紡糸して更に延伸して得られた糸をメリヤス編みとし、その1gを長さ10cmにまるめて径10cmの針金コイル中に挿入して、45度の角度に保持し下端から点火、それから火点を遠ざけて消火した場合は再び点火を繰り返した。全試料を燃焼しつくすのに要する点火回数を求め、5回テストの平均値を求めた。一方、上記の紡糸-延伸糸の固有粘度を測定した結果を、前記の試験結果と併せて表5に示す。

【0066】(実施例8-1~8-2)実施例2で得られた有機リン化合物5重量%(実施例8-1)、12重量%(実施例8-2)を添加したこと以外は、実施例7と同様にして試験サンプルを作製し、同様の燃焼試験及び固有粘度を測定した。結果を表5に示す。

【0067】(実施例9-1~9-2)実施例3で得ら

\*れた有機リン化合物5重量%(実施例9-1)、12重量%(実施例9-2)を添加したこと以外は、実施例7と同様にして試験サンプルを作製し、同様の燃焼試験及び固有粘度を測定した。結果を表5に示す。

【0068】(比較例4)トリフェニルホスフェートを6重量%添加したこと以外は、実施例7と同様にして試験サンプルを作製し、同様の燃焼試験及び固有粘度を測定した。結果を表5に示す。

【0069】(比較例5)難燃剤を添加していないこと以外は、実施例7と同様にして試験サンプルを作製し、同様の燃焼試験及び固有粘度を測定した。結果を表5に示す。

【0070】(比較例6)赤リンを10重量%添加したこと以外は、実施例7と同様にして試験サンプルを作製し、同様の燃焼試験及び固有粘度を測定した。結果を表5に示す。

【0071】

【表5】

表5

	樹脂組成物の混合割合(重量%)		固有粘度	難燃性(回数)
	PET樹脂	難燃剤		
実施例 7-1	95	5	0.56	5
実施例 7-2	90	15	0.54	5.6
実施例 8-1	95	5	0.57	4.6
実施例 8-2	88	12	0.55	5.4
実施例 9-1	95	5	0.58	4.5
実施例 9-2	88	12	0.52	5.2
比較例 4	94	6	0.38	3.6
比較例 5	100	0	0.62	1.5
比較例 6	90	10	0.57	8.9

## 【0072】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明により、目的化合物を安全衛生及び環境上問題が少なく高収率、高品質で製造することができ、且つ合成樹脂の特性\*

10\*を損なうこと無く難燃性を持たせることができる有機リン系難燃剤、その製造方法及びそれらを含有する樹脂組成物を提供することが可能となった。

## フロントページの続き

(72)発明者 平山 順美

大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 三光  
株式会社工場製品事業本部研究所内

(72)発明者 池本 審一

大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 三光  
株式会社工場製品事業本部研究所内

(72)発明者 齊藤 寅之助

大阪府茨木市山手台5丁目17番21号  
Fターム(参考) 4H028 AA38 AA42 AA44 AB04 BA06  
4H050 AA02 AA03 AB80 BE14 WA12  
WA26  
4J002 BB001 BC031 BC061 BN151  
CD001 CF061 CF071 CG001  
CK021 EW136 FD136